

⑪ Veröffentlichungsnummer: **0 253 213 A1**

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑲ Anmeldenummer: 87109502.2

⑤① Int. Cl.⁴: C07C 131/00 , A01N 37/50

⑳ Anmeldetag: 02.07.87

③① Priorität: 16.07.86 DE 3623921

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
20.01.88 Patentblatt 88/03

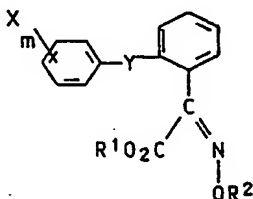
⑥④ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI NL SE

⑦① Anmelder: BASF Aktiengesellschaft
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)

⑦② Erfinder: Wenderoth, Bernd, Dr.
Schwalbenstrasse 26
D-6840 Lampertheim(DE)
Erfinder: Rentzea, Costin, Dr.
Richard-Kuhn-Strasse 1-3
D-6900 Heidelberg(DE)
Erfinder: Ammermann, Eberhard, Dr.
Sachsenstrasse 3
D-6700 Ludwigshafen(DE)
Erfinder: Pommer, Ernst-Heinrich, Dr.
Berliner Platz 7
D-6703 Limburgerhof(DE)
Erfinder: Steglich, Wolfgang, Prof. Dr.
Hobsweg 77
D-5300 Bonn-Roettgen(DE)
Erfinder: Anke, Timm, Prof. Dr.
Theodor-Heuss-Strasse 17
D-6750 Kaiserslautern(DE)

⑤④ Oximether und enthaltende Fungizide.

⑤⑦ Oximether der Formel



EP 0 253 213 A1

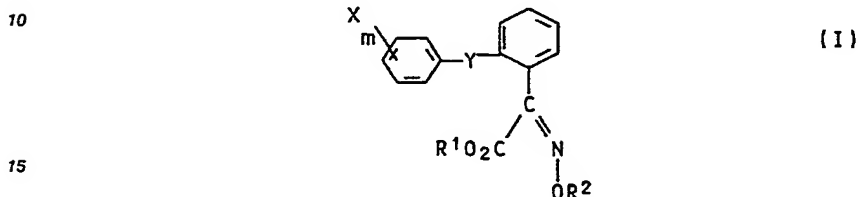
in der
R¹ und R² Wasserstoff oder Alkyl,
X (m = 1 bis 5) Halogen, Cyano, Trifluormethyl, Nitro, Alkyl, Alkoxy, gegebenenfalls substituiertes Phenyl,
Phenoxy, Benzyloxy oder Wasserstoff und
Y Methyleneoxy, Oxymethylen, Ethylen, Ethenylen, Ethinylen oder Sauerstoff bedeutet,
und diese enthaltende Fungizide.

Oximether und diese enthaltende Fungizide

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Oximetherderivate, ihre Herstellung und ihre Verwendung als Fungizide.

Es ist bekannt, N-Tridecyl-2,6-dimethylmorpholin oder seine Salze, z.B. das Acetat, als Fungizide zu verwenden (DE-1 164 152, 1 173 722). Ihre Wirkung ist jedoch in manchen Fällen ungenügend. Es ist ferner bekannt, Acrylsäurederivate, z.B. den 2-(4-[p-Chlorstyryl]-phenyl)-3-methoxyacrylsäuremethylester, als Fungizide zu verwenden (EP-178 826). Ihre Wirkung ist jedoch unbefriedigend.

Es wurde nun gefunden, daß neue Oximetherderivate der Formel I



in der

R₁ und R₂ gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 5 C-Atomen bedeuten,
 X (m = 1 bis 5) gleiche oder verschiedene Substituenten Halogen, Cyano, Trifluormethyl, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, gegebenenfalls substituiertes Phenoxy, gegebenenfalls substituiertes Benzyloxy oder Wasserstoff bedeutet und Y Methylenoxy, Oxymethylen, Ethylen, Ethenylen, Ethinylen oder Sauerstoff bedeutet,

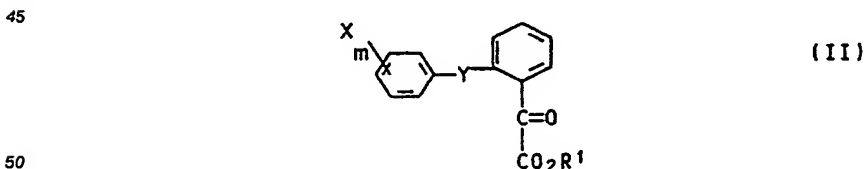
neben einer sehr hohen fungitoxischen Wirkung auch eine sehr gute Pflanzenverträglichkeit besitzen.

Die neuen Verbindungen der Formel I fallen bei ihrer Herstellung aufgrund der C=N-Doppelbindung als E/Z-Isomerengemische an, die in üblicher Weise, z.B. durch Kristallisation oder Chromatographie, in die einzelnen Komponenten getrennt werden können. Sowohl die einzelnen isomeren Verbindungen als auch ihre Gemische werden von der Erfindung umfaßt.

R¹ bedeutet bevorzugt Wasserstoff oder C₁-C₃-Alkyl, wie Methyl, Ethyl und Isopropyl, R² steht bevorzugt für Wasserstoff oder C₁-C₅-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek.-Butyl, Isobutyl, tert.-Butyl, n-Pentyl und Neopentyl.

X ist bevorzugt Wasserstoff, 2-Fluor-, 3-Fluor-, 4-Fluor-, 2-Chlor-6-fluor-, 2-Chlor-, 3-Chlor-, 4-Chlor-, 2-Brom-, 3-Brom-, 4-Brom-, 2,4-Dichlor-, 2,6-Dichlor-, 3,5-Dichlor-, 2,4,6-Trichlor-, 2-Chlor-4-methyl-, 2-Methyl-4-chlor-, 2-Methyl-, 3-Methyl-, 4-Methyl-, 4-Ethyl-, 4-Isopropyl-, 4-tert.-Butyl-, 2,4-Dimethyl-, 2,6-Dimethyl-, 2,4,6-Trimethyl-, 2-Methoxy-4-methyl-, 4-Methoxy-2-methyl-, 2-Methoxy-, 3-Methoxy-, 4-Methoxy-, 4-Ethoxy-, 4-Isopropoxy-, 2-Trifluormethyl-, 3-Trifluormethyl-, 4-Trifluormethyl-, 2-Cyano-, 4-Cyano-, 3-Nitro-, 4-Nitro-, 4-Phenyl, 4-Benzyloxy-, 4-Phenoxy, Halogenphenoxy, 4-(2-Chlor)-phenoxy-, 4-(2,4-Dichlor)-phenoxy-, C₁-C₄-Alkylphenoxy, 4-(2-Methyl)-phenoxy-, 3-Benzyloxy-, Halogen-benzyloxy-, 3-(2-Chlor)-benzyloxy-, 3-(2,4-Dichlor)-benzyloxy-, 3-(2-Fluor)-benzyloxy-, 3-(4-Brom)-benzyloxy-, C₁-C₄-Alkylbenzyloxy-, 3-(2-Methyl)-benzyloxy-, 3-Phenoxy-, 3-(2-Chlor)-phenoxy-, 3-(2,4-Dichlor)-phenoxy-, 3-(2-Fluor)-phenoxy-, 3-(4-Brom)-phenoxy, 3-(2-Methyl)-phenoxy-, Y ist bevorzugt eine -CH₂O-, -OCH₂-, -CH₂CH₂-, CH=CH-, C≡C-Gruppe oder steht für O.

Die neuen Verbindungen lassen sich herstellen, indem man einen α-Ketocarbonsäureester der Formel II



in der X_m, Y und R¹ die oben angeführten Bedeutungen haben

a) mit O-substituierten Hydroxylaminen der allgemeinen Formel III
 H₂N-O-R² (III)

umsetzt, in der R² die oben genannten Bedeutungen hat,
oder

b) mit Hydroxylamin zum entsprechenden Oxim und danach mit einem Halogenderivat der Formel IV
R²-X (IV)

- 5 umsetzt, in der R² die oben genannten Bedeutungen hat und X ein Halogenatom (F, Cl, Br, J) bedeutet oder mit einem Dialkylsulfat umsetzt.

Die α -Ketocarbonsäureester der Formel II können z.B. durch die Umsetzung der entsprechenden aromatischen Grignard-Verbindungen mit Imidazoliden der Formel V

10



15

hergestellt werden (J.S. Nimitz, H.S. Mosher, J. Org. Chem. 1981, 46, 211-213), wobei R¹ die oben angeführten Bedeutungen hat.

Die Herstellung der neuen Verbindungen der Formel I wird durch folgendes Beispiel erläutert:

20

a) Herstellung von 2-(Benzyloxy)-phenylglyoxylsäuremethylester

25

0,1 mol einer aus 1-Benzyloxy-2-brombenzol und Magnesiumspänen in Tetrahydrofuran hergestellten Grignard-Verbindung werden unter Stickstoff bei -50°C zu 14,6 g (95 mmol) Methyloxalylimidazol in Tetrahydrofuran langsam zugetropft. Über einen Zeitraum von 4 Stunden läßt man die Mischung langsam auf Raumtemperatur (20°C) kommen. Man gießt sie auf Eiswasser und extrahiert mehrmals mit Ether. Die vereinigten Etherphasen werden neutral gewaschen und getrocknet. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wird das Produkt mit n-Pentan zur Kristallisation gebracht. Man erhält 16 g (62 %) farblose Kristalle der oben genannten Verbindung.

30

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3,35 (s, 3H), 5,07 (s, 2H), 7,05 (m, 2H), 7,40 (m, 5H), 7,55 (m, 1H), 7,90 (m, 1H).

b) Herstellung von (Z)-(2-Benzyloxyphenyl)-glyoxylsäuremethylester-O-methyloxim (Verb.-Nr. 83)

35

15,5 g (57 mmol) 2-(Benzyloxy)-phenylglyoxylsäuremethylester werden in 160 ml Methanol vorgelegt und mit 11,5 g Natriumcarbonat und 9,45 g (114 mmol) O-Methylhydroxylaminhydrochlorid versetzt. Es wird 24 Stunden unter Rühren am Rückfluß erhitzt. Nach der Zugabe von 100 ml Wasser wird mit Essigester mehrmals extrahiert, die Essigesterlösung mit Na₂SO₄ getrocknet und anschließend eingeeengt.

40

Man erhält 11 g (65 %) der oben genannten Verbindung als Isomerengemisch. Nach dem Vermischen mit n-Pentan erhält man das reine (Z)-Isomere als weiße Kristalle vom Fp. 129-132°C.

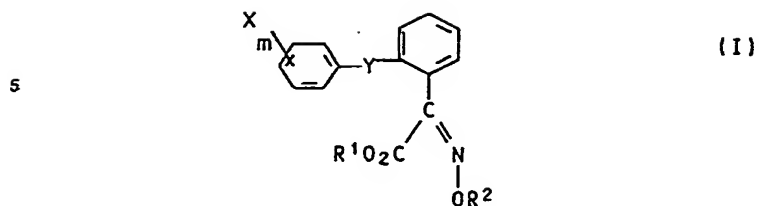
¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 51,50, 62,92, 70,93, 112,60, 120,49, 121,33, 128,19, 128,52 (2C), 129,04 (3C), 131,70, 135,92, 148,44, 156,50, 163,84.

Unter entsprechender Abwandlung der vorstehenden Angaben können die in der folgenden Tabelle aufgeführten Verbindungen hergestellt werden.

45

50

55



10

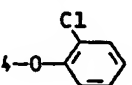
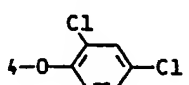
| Verb. - Nr. | X m | Y | R ¹ | R ² | Isomeres | Fp(°C) | IR(cm ⁻¹) |
|----------------|--|-------------------------------------|-----------------|-----------------|----------|--------|-----------------------|
| 1 | H | -CH ₂ -CH ₂ - | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| 15 | 2-F | -CH ₂ -CH ₂ - | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| | 3-F | -CH ₂ -CH ₂ - | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| | 4-F | -CH ₂ -CH ₂ - | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| 20 | 2-Cl, 6-F | -CH ₂ -CH ₂ - | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| | 2-Cl | -CH ₂ -CH ₂ - | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| | 3-Cl | -CH ₂ -CH ₂ - | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| | 4-Cl | -CH ₂ -CH ₂ - | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| 25 | 2-Br | -CH ₂ -CH ₂ - | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| | 3-Br | -CH ₂ -CH ₂ - | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| | 4-Br | -CH ₂ -CH ₂ - | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| 30 | 2,4-Cl ₂ | -CH ₂ -CH ₂ - | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| | 2,6-Cl ₂ | -CH ₂ -CH ₂ - | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| | 3,5-Cl ₂ | -CH ₂ -CH ₂ - | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| 35 | 2,4,6-Cl ₃ | -CH ₂ -CH ₂ - | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| | 2-Cl, 4-CH ₃ | -CH ₂ -CH ₂ - | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| | 2-CH ₃ , 4-Cl | -CH ₂ -CH ₂ - | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| 40 | 2-CH ₃ | -CH ₂ -CH ₂ - | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| | 3-CH ₃ | -CH ₂ -CH ₂ - | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| | 4-CH ₃ | -CH ₂ -CH ₂ - | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| | 4-C ₂ H ₅ | -CH ₂ -CH ₂ - | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| 45 | 4-i-C ₃ H ₇ | -CH ₂ -CH ₂ - | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| | 4-t-C ₄ H ₉ | -CH ₂ -CH ₂ - | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| | 2,4-(CH ₃) ₂ | -CH ₂ -CH ₂ - | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| 50 | 2,6-(CH ₃) ₂ | -CH ₂ -CH ₂ - | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| | 2,4,6-(CH ₃) ₃ | -CH ₂ -CH ₂ - | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| | 2-OCH ₃ , 4-CH ₃ | -CH ₂ -CH ₂ - | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| | 4-OCH ₃ , 2-CH ₃ | -CH ₂ -CH ₂ - | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| 55 | 2-OCH ₃ | -CH ₂ -CH ₂ - | CH ₃ | CH ₃ | | | |

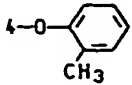
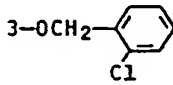
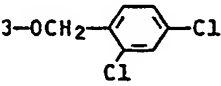
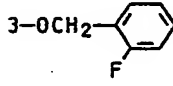
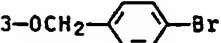
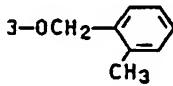
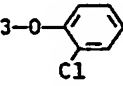
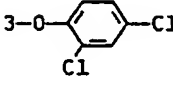
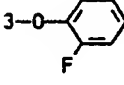

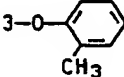
| Verb.- Nr. | X m | Y | R ¹ | R ² | Isomeres | Fp(°C) | IR(cm ⁻¹) |
|---------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-----------------|-----------------|----------|--------|--|
| 30 | 3-OCH ₃ | -CH ₂ -CH ₂ - | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| 31 | 4-OCH ₃ | -CH ₂ -CH ₂ - | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| 32 | 4-OC ₂ H ₅ | -CH ₂ -CH ₂ - | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| 33 | 4-O-i-C ₃ H ₇ | -CH ₂ -CH ₂ - | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| 34 | 2-CF ₃ | -CH ₂ -CH ₂ - | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| 35 | 3-CF ₃ | -CH ₂ -CH ₂ - | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| 36 | 4-CF ₃ | -CH ₂ -CH ₂ - | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| 37 | 2-CN | -CH ₂ -CH ₂ - | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| 38 | 4-CN | -CH ₂ -CH ₂ - | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| 39 | 3-NO ₂ | -CH ₂ -CH ₂ - | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| 40 | 4-NO ₂ | -CH ₂ -CH ₂ - | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| 41 | 4-C ₆ H ₅ | -CH ₂ -CH ₂ - | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| 42 | H | -CH=CH- | CH ₃ | CH ₃ | Z | Öl | 2960, 1740, 1496, 1455, 1227, 1043, 1017, 952, 760, 692 |
| 43 | 2-F | -CH=CH- | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| 44 | 3-F | -CH=CH- | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| 45 | 4-F | -CH=CH- | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| 46 | 2-Cl, 6-F | -CH=CH- | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| 47 | 2-Cl | -CH=CH- | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| 48 | 3-Cl | -CH=CH- | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| 49 | 4-Cl | -CH=CH- | CH ₃ | CH ₃ | E/Z | Öl | 2970, 1740, 1492, 1456, 1228, 1091, 1044, 1013, 962, 813, 753 |
| 50 | 2-Br | -CH=CH- | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| 51 | 3-Br | -CH=CH- | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| 52 | 4-Br | -CH=CH- | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| 53 | 2,4-Cl ₂ | -CH=CH- | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| 54 | 2,6-Cl ₂ | -CH=CH- | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| 55 | 3,5-Cl ₂ | -CH=CH- | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| 56 | 2,4,6-Cl ₃ | -CH=CH- | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| 57 | 2-Cl, 4-CH ₃ | -CH=CH- | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| 58 | 2-CH ₃ , 4-Cl | -CH=CH- | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| 59 | 2-CH ₃ | -CH=CH- | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| 60 | 3-CH ₃ | -CH=CH- | CH ₃ | CH ₃ | | | |

| Verb.- Nr. | X m | Y | R ¹ | R ² | Isomeres | Fp(°C) | IR(cm ⁻¹) |
|---------------|--|---------------------|-----------------|-----------------|----------|---------|---|
| 61 | 4-CH ₃ | -CH=CH- | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| 62 | 3-CH ₃ | -CH=CH- | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| 63 | 4-i-C ₃ H ₇ | -CH=CH- | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| 64 | 4-t-C ₄ H ₉ | -CH=CH- | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| 65 | 2,4-(CH ₃) ₂ | -CH=CH- | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| 66 | 2,6-(CH ₃) ₂ | -CH=CH- | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| 67 | 2,4,6-(CH ₃) ₃ | -CH=CH- | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| 68 | 2-OCH ₃ , 4-CH ₃ | -CH=CH- | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| 69 | 4-OCH ₃ , 2-CH ₃ | -CH=CH- | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| 70 | 2-OCH ₃ | -CH=CH- | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| 71 | 3-OCH ₃ | -CH=CH- | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| 72 | 4-OCH ₃ | -CH=CH- | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| 73 | 4-OC ₂ H ₅ | -CH=CH- | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| 74 | 4-O-iC ₃ H ₇ | -CH=CH- | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| 75 | 2-CF ₃ | -CH=CH- | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| 76 | 3-CF ₃ | -CH=CH- | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| 77 | 4-CF ₃ | -CH=CH- | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| 78 | 2-CN | -CH=CH- | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| 79 | 4-CN | -CH=CH- | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| 80 | 3-NO ₂ | -CH=CH- | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| 81 | 4-NO ₂ | -CH=CH- | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| 82 | 4-C ₆ H ₅ | -CH=CH- | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| 83 | H | -CH ₂ O- | CH ₃ | CH ₃ | Z | 129-132 | 2940, 1737, 1489, 1455, 1343, 1278, 1234, 1045, 1027, 758 |
| 84 | 2-F | -CH ₂ O- | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| 85 | 3-F | -CH ₂ O- | CH ₃ | CH ₃ | E/Z | 46-48 | 2970, 1734, 1592, 1492, 1452, 1278, 1231, 1028, 755 |
| 86 | 4-F | -CH ₂ O- | CH ₃ | CH ₃ | E/Z | 97-99 | 2970, 1740, 1600, 1513, 1487, 1276, 1224, 1042, 1025, 879, 751 |
| 87 | 2-Cl, 6-F | -CH ₂ O- | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| 88 | 2-Cl | -CH ₂ O- | CH ₃ | CH ₃ | | | |

| Verb.- Nr. | X m | Y | R ¹ | R ² | Isomeres | Fp(°C) | IR(cm ⁻¹) |
|---------------|--|---------------------|-----------------|-----------------|----------|---------|---|
| 89 | 3-Cl | -CH ₂ O- | CH ₃ | CH ₃ | E/Z | Ö1 | 2970, 1742, 1600, 1490, 1453, 1279, 1228, 1044, 1024, 759 |
| 90 | 4-Cl | -CH ₂ O- | CH ₃ | CH ₃ | Z | 106-109 | 2975, 1738, 1598, 1489, 1277, 1235, 1041, 1026, 873, 759 |
| 91 | 2-Br | -CH ₂ O- | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| 92 | 3-Br | -CH ₂ O- | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| 93 | 4-Br | -CH ₂ O- | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| 94 | 2,4-Cl ₂ | -CH ₂ O- | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| 95 | 2,6-Cl ₂ | -CH ₂ O- | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| 96 | 3,5-Cl ₂ | -CH ₂ O- | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| 97 | 2,4,6-Cl ₃ | -CH ₂ O- | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| 98 | 2-CH ₃ , 4-Cl | -CH ₂ O- | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| 99 | 2-Cl, 4-CH ₃ | -CH ₂ O- | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| 100 | 2-CH ₃ | -CH ₂ O- | CH ₃ | CH ₃ | E/Z | | 2970, 1735, 1488, 1454, 1278, 1231, 1046, 1025, 750 |
| 101 | 3-CH ₃ | -CH ₂ O- | CH ₃ | CH ₃ | E/Z | 47-49 | 2970, 1736, 1600, 1490, 1453, 1279, 1227, 1045, 1026, 755 |
| 102 | 4-CH ₃ | -CH ₂ O- | CH ₃ | CH ₃ | E/Z | 92-94 | 2970, 1736, 1600, 1490, 1454, 1278, 1232, 1043, 1027, 761 |
| 103 | 4-C ₂ H ₅ | -CH ₂ O- | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| 104 | 4-i-C ₃ H ₇ | -CH ₂ O- | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| 105 | 4-t-C ₄ H ₉ | -CH ₂ O- | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| 106 | 2,4-(CH ₃) ₂ | -CH ₂ O- | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| 107 | 2,6-(CH ₃) ₂ | -CH ₂ O- | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| 108 | 2,4,6-(CH ₃) ₃ | -CH ₂ O- | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| 109 | 2-OCH ₃ , 4-CH ₃ | -CH ₂ O- | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| 110 | 4-OCH ₃ , 2-CH ₃ | -CH ₂ O- | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| 111 | 2-OCH ₃ | -CH ₂ O- | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| 112 | 3-OCH ₃ | -CH ₂ O- | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| 113 | 4-OCH ₃ | -CH ₂ O- | CH ₃ | CH ₃ | | | |

| Verb.- Nr. | X m | Y | R ¹ | R ² | Isomeres | Fp(°C) | IR(cm ⁻¹) |
|---------------|-------------------------------------|---------------------|-----------------|-----------------|----------|--------|---|
| 114 | 4-OC ₂ H ₅ | -CH ₂ O- | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| 115 | 4-O-i-C ₃ H ₇ | -CH ₂ O- | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| 116 | 2-CF ₃ | -CH ₂ O- | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| 117 | 3-CF ₃ | -CH ₂ O- | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| 118 | 4-CF ₃ | -CH ₂ O- | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| 119 | 2-CN | -CH ₂ O- | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| 120 | 4-CN | -CH ₂ O- | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| 121 | 3-NO ₂ | -CH ₂ O- | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| 122 | 4-NO ₂ | -CH ₂ O- | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| 123 | 4-C ₆ H ₅ | -CH ₂ O- | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| 124 | H | -OCH ₂ - | CH ₃ | CH ₃ | E/Z | Öl | 2940, 1742 1598, 1496 1239, 1227 1046, 1019 755 |
| 125 | 2-F | -OCH ₂ - | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| 126 | 2-Cl | -OCH ₂ - | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| 127 | 4-Cl | -OCH ₂ - | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| 128 | 2,4-Cl ₂ | -OCH ₂ - | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| 129 | 2-CH ₃ , 4-Cl | -OCH ₂ - | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| 130 | 2-CH ₃ | -OCH ₂ - | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| 131 | 4-CH ₃ | -OCH ₂ - | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| 132 | 4-t-C ₄ H ₉ | -OCH ₂ - | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| 133 | 2-OCH ₃ | -OCH ₂ - | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| 134 | 2-CF ₃ | -OCH ₂ - | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| 135 | 4-NO ₂ | -OCH ₂ - | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| 136 | H | Ethinylen | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| 137 | 2-F | Ethinylen | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| 138 | 2-Cl | Ethinylen | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| 139 | 2-Br | Ethinylen | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| 140 | 4-Br | Ethinylen | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| 141 | 2-CH ₃ | Ethinylen | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| 142 | 4-CH ₃ | Ethinylen | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| 143 | 2-OCH ₃ | Ethinylen | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| 144 | 4-CF ₃ | Ethinylen | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| 145 | 2-NO ₂ | Ethinylen | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| 146 | H | -CH=CH- | CH ₃ | H | | | |

| | Verb.- Nr. | X m | Y | R ¹ | R ² | Isomeres | Fp(°C) | IR(cm ⁻¹) |
|----|---------------|---|-------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|----------|--------|-----------------------|
| 5 | 147 | H | -CH ₂ -CH ₂ - | CH ₃ | H | | | |
| | 148 | H | -CH=CH- | CH ₃ | C ₂ H ₅ | | | |
| | 149 | H | -CH ₂ -CH ₂ - | CH ₃ | C ₃ H ₇ | | | |
| 10 | 150 | H | -CH=CH- | CH ₃ | C ₃ H ₇ | | | |
| | 151 | H | -CH ₂ -CH ₂ - | CH ₃ | i-C ₃ H ₇ | | | |
| | 152 | H | -CH ₂ -CH ₂ - | CH ₃ | t-C ₄ H ₉ | | | |
| 15 | 153 | H | -CH ₂ -CH ₂ - | CH ₃ | C ₅ H ₁₁ | | | |
| | 154 | H | -CH=CH- | C ₂ H ₅ | CH ₃ | | | |
| | 155 | H | -CH ₂ -CH ₂ - | C ₂ H ₅ | CH ₃ | | | |
| | 156 | H | -CH=CH- | i-C ₃ H ₇ | CH ₃ | | | |
| 20 | 157 | H | -CH ₂ -CH ₂ - | i-C ₃ H ₇ | CH ₃ | | | |
| | 158 | H | -CH=CH- | C ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ | | | |
| | 159 | H | -CH ₂ -CH ₂ - | C ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ | | | |
| 25 | 160 | H | O | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| | 161 | 2-F | O | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| | 162 | 2-Cl | O | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| 30 | 163 | 2-Br | O | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| | 164 | 4-Br | O | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| | 165 | 4-Cl | O | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| | 166 | 2-CH ₃ | O | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| 35 | 167 | 4-CH ₃ | O | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| | 168 | 2-OCH ₃ | O | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| | 169 | 4-OCH ₃ | O | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| 40 | 170 | 4-C ₆ H ₅ | O | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| | 171 | H | -CH=CH- | H | H | | | |
| | 172 | H | -CH ₂ -CH ₂ - | H | H | | | |
| 45 | 173 | 4-OCH ₂ -C ₆ H ₅ | -CH=CH ₂ - | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| | 174 | 4-OCH ₂ -C ₆ H ₅ | -CH ₂ -CH ₂ - | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| | 175 | 4-OC ₆ H ₅ | -CH=CH- | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| | 176 | 4-OC ₆ H ₅ | -CH ₂ -CH ₂ - | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| 50 | 177 |  | -CH ₂ -CH ₂ - | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| 55 | 178 |  | -CH ₂ -CH ₂ - | CH ₃ | CH ₃ | | | |

| Verb.- Nr. | X m | Y | R ¹ | R ² | Isomeres | Fp(°C) | IR(cm ⁻¹) |
|---------------|---|-------------------------------------|-----------------|-----------------|----------|--------|-----------------------|
| 5 | | | | | | | |
| 179 |  | -CH ₂ -CH ₂ - | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| 10 | | | | | | | |
| 180 | 3-OCH ₂ -C ₆ H ₅ | -CH ₂ -CH ₂ - | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| 181 |  | -CH ₂ -CH ₂ - | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| 15 | | | | | | | |
| 182 |  | -CH ₂ -CH ₂ - | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| 20 | | | | | | | |
| 183 |  | -CH ₂ -CH ₂ - | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| 184 |  | -CH ₂ -CH ₂ - | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| 25 | | | | | | | |
| 185 |  | -CH ₂ -CH ₂ - | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| 30 | | | | | | | |
| 186 | 3-OC ₆ H ₅ | -CH ₂ -CH ₂ - | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| 187 |  | -CH ₂ -CH ₂ - | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| 35 | | | | | | | |
| 188 |  | -CH ₂ -CH ₂ - | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| 40 | | | | | | | |
| 189 |  | -CH ₂ -CH ₂ - | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| 190 |  | -CH ₂ -CH ₂ - | CH ₃ | CH ₃ | | | |
| 45 | | | | | | | |
| 191 |  | -CH ₂ -CH ₂ - | CH ₃ | CH ₃ | | | |

50 Die neuen Verbindungen zeichnen sich, allgemein ausgedrückt, durch eine hervorragende Wirksamkeit gegen ein breites Spektrum von pflanzenpathogenen Pilzen, insbesondere aus der Klasse der Ascomyceten, Phycomyceten und Basidiomyceten, aus. Sie sind zum Teil systemisch wirksam und können als Blatt- und Bodenfungizide eingesetzt werden.

55 Besonders interessant sind die fungiziden Verbindungen für die Bekämpfung einer Vielzahl von verschiedenen Kulturpflanzen oder ihren Samen, insbesondere Weizen, Roggen, Gerste, Hafer, Reis, Mais, Baumwolle, Soja, Kaffee, Zuckerrohr, Obst und Zierpflanzen im Gartenbau, Weinbau sowie Gemüse - wie Gurken, Bohnen und Kürbisgewächse -.

Die neuen Verbindungen sind insbesondere geeignet zur Bekämpfung folgender Pflanzenkrankheiten:

- Erysiphe graminis (echter Mehltau) in Getreide,
- Erysiphe cichoracearum und Sphaerotheca fuliginea an Kürbisgewächsen,
- Podosphaera leucotricha an Äpfeln,
- 5 Uncinula necator an Reben,
- Puccinia-Arten an Getreide,
- Rhizoctonia solani an Baumwolle,
- Ustilago-Arten an Getreide und Zuckerrohr,
- Venturia inaequalis (Schorf) an Äpfeln,
- 10 Septoria nodorum an Weizen,
- Pyrenophora teres an Gerste,
- Botrytis cinerea (Grauschimmel) an Erdbeeren, Reben,
- Cercospora arachidicola an Erdnüssen,
- Pseudocercospora herpotrichoides an Weizen, Gerste,
- 15 Pyricularia oryzae an Reis,
- Phytophthora infestans an Kartoffeln und Tomaten,
- Alternaria solani an Kartoffeln, Tomaten,
- Plasmopara viticola an Reben sowie Fusarium- und Verticillium-Arten an verschiedenen Pflanzen.

Die Verbindungen werden angewendet, indem man die Pflanzen mit den Wirkstoffen besprüht oder
20 bestäubt oder die Samen der Pflanzen mit den Wirkstoffen behandelt. Die Anwendung erfolgt vor oder nach der Infektion der Pflanzen oder Samen durch die Pilze.

Die neuen Substanzen können in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Stäube, Pulver, Pasten und Granulate. Die Anwendungsformen richten sich ganz nach den Verwendungszwecken; sie sollen in jedem Fall eine feine und gleichmäßige Verteilung der
25 wirksamen Substanz gewährleisten. Die Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Verstrecken des Wirkstoffs mit Lösungsmitteln und/oder Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von Emulgiermitteln und Dispergiemitteln, wobei im Falle der Benutzung von Wasser als Verdünnungsmittel auch andere organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden können. Als Hilfsstoffe kommen dafür im wesentlichen in Frage: Lösungsmittel wie Aromaten (z.B. Xylol, Toluol), chlorierte
30 Aromaten (z.B. Chlorbenzole), Paraffine (z.B. Erdölfraktionen), Alkohole (z.B. Methanol, Butanol), Amine (z.B. Ethanolamin, Dimethylformamid) und Wasser; Trägerstoffe wie natürliche Gesteinsmehle, z.B. Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide und synthetische Gesteinsmehle (z.B. hochdisperse Kieselsäure, Silikate); Emulgiermittel, wie nichtionogene und anionische Emulgatoren (z.B. Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, Alkylsulfonate und Arylsulfonate) und Dispergiemittel, wie Lignin, Sulfitaugen und Methylcellulose.

35 Die fungiziden Mittel enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 Gew.-% Wirkstoff. Die Aufwandsmengen liegen je nach Art des gewünschten Effektes zwischen 0,05 und 3 kg Wirkstoff oder mehr je ha.

Die neuen Verbindungen können auch im Materialschutz u.a. zur Bekämpfung holzerstörender Pilze wie Coniophora puteana und Polystictus versicolor eingesetzt werden. Die neuen Wirkstoffe können auch
40 als fungizid wirksame Bestandteile lösemittelhaltiger Holzschutzmittel zum Schutz von Holz gegen holzverfärbende Pilze eingesetzt werden. Die Anwendung erfolgt in der Weise, daß man das Holz mit diesen Mitteln behandelt, beispielsweise trinkt oder anstreicht.

Die Mittel bzw. die daraus hergestellten gebrauchsfertigen Zubereitungen, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Stäube, Pasten oder Granulate werden in bekannter Weise angewendet, beispielsweise durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen, Beizen oder Gießen.
45

Beispiele für solche Zubereitungen sind:

I. Man vermischt 90 Gew.-Teile der Verbindung Nr. 83 mit 10 Gew.-Teilen N-Methyl- α -pyrrolidon und erhält eine Lösung, die zur Anwendung in Form kleinster Tropfen geeignet ist.

II. 20 Gew.-Teile der Verbindung Nr. 124 werden in einer Mischung gelöst die aus 80 Gew.-Teilen
50 Xylol, 10 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 8 bis 10 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ölsäure-N-monoethanolamid, 5 Gew.-Teilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure und 5 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes und 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Ausgießen und feines Verteilen der Lösung in Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion.

III. 20 Gew.-Teile der Verbindung Nr. 83 werden in einer Mischung gelöst, die aus 40 Gew.-Teilen
55 Cyclohexanon, 30 Gew.-Teilen Isobutanol, 20 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Eingießen und feines Verteilen der Lösung in Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion.

- IV. 20 Gew.-Teile der Verbindung Nr. 124 werden in einer Mischung gelöst, die aus 25 Gew.-Teilen Cyclohexanol, 65 Gew.-Teilen einer Mineral-Ölfraction vom Siedepunkt 210 bis 280°C und 10 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Eingießen und feines Verteilen der Lösung in Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion.
- 5 V. 80 Gew.-Teile der Verbindung Nr. 83 werden mit 3 Gew.-Teilen des Natriumsalzes der Diisobutylnaphthalin- α -sulfonsäure, 10 Gew.-Teilen des Natriumsalzes einer Ligninsulfonsäure aus einer Sulfitablaue und 7 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel gut vermischt und in einer Hammermühle vermahlen. Durch feines Verteilen der Mischung in Wasser erhält man eine Spritzbrühe.
- VI. 3 Gew.-Teile der Verbindung Nr. 124 werden 97 Gew.-Teilen feinteiligem Kaolin innig vermischt.
- 10 Man erhält auf diese Weise ein Stäubemittel, das 3 Gew.% des Wirkstoffs enthält.
- VII. 30 Gew.-Teile der Verbindung Nr. 83 werden mit einer Mischung aus 92 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel und 8 Gew.-Teilen Paraffinöl, das auf die Oberfläche dieses Kieselsäuregels gesprüht wurde, innig vermischt. Man erhält auf diese Weise eine Aufbereitung des Wirkstoffs mit guter Haftfähigkeit.
- VIII. 40 Gew.-Teile der Verbindung Nr. 124 werden mit 10 Teilen Natriumsalz eines Phenolsulfonsäure-harnstoff-formaldehyd-Kondensates, 2 Teilen Kieselgel und 48 Teilen Wasser innig vermischt. Man erhält eine stabile wäßrige Dispersion. Durch Verdünnen mit Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion.
- IX. 20 Teile der Verbindung Nr. 83 werden mit 2 Teilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure, 8 Teilen Fettalkoholpolyglykolether, 2 Teilen Natriumsalz eines Phenolsulfonsäure-harnstoff-formaldehyd-Kondensats und 68 Teilen eines paraffinischen Mineralöls innig vermischt. Man erhält eine stabile ölige Dispersion.
- Die erfindungsgemäßen Mittel können in diesen Anwendungsformen auch zusammen mit anderen Wirkstoffen vorliegen, wie z.B. Herbiziden, Insektiziden, Wachstumsregulatoren und Fungiziden, oder auch mit Düngemitteln vermischt und ausgebracht werden. Beim Vermischen mit Fungiziden erhält man dabei in
- 25 vielen Fällen eine Vergrößerung des fungiziden Wirkungsspektrums.
- Die folgende Liste von Fungiziden, mit denen die erfindungsgemäßen Verbindungen kombiniert werden können, soll die Kombinationsmöglichkeiten erläutern, nicht aber einschränken.
- Fungizide, die mit den erfindungsgemäßen Verbindungen kombiniert werden können, sind beispielsweise:
- 30 Schwefel,
Dithiocarbamate und deren Derivate, wie
Ferridimethyldithiocarbamat,
Zinkdimethyldithiocarbamat,
Zinkethylenbisdithiocarbamat,
35 Manganethylenbisdithiocarbamat,
Mangan-Zink-ethylendiamin-bis-dithiocarbamat,
Tetramethylthiuramdisulfide,
Ammoniak-Komplex von Zink-(N,N-ethylen-bis-dithiocarbamat),
Ammoniak-Komplex von Zink-(N,N'-propylen-bis-dithiocarbamat),
40 Zink-(N,N'-propylen-bis-dithiocarbamat),
N,N'-Propylen-bis-(thiocarbomoyl)-disulfid;
Nitroderivate, wie
Dinitro-(1-methylheptyl)-phenylcrotonat,
2-sec-Butyl-4,6-dinitrophenyl-3,3-dimethylacrylat,
45 2-sec-Butyl-4,6-dinitrophenyl-isopropylcarbonat,
5-Nitro-isophthalsäure-di-isopropylester,
heterocyclische Strukturen, wie
2-Heptadecyl-2-imidazolin-acetat,
2,4-Dichlor-6-(o-chloranilino)-s-triazin,
50 0,0-Diethyl-phtalimidophosphonothioat,
5-Amino-1-(bis-(dimethylamino)-phosphinyl)-3-phenyl-1,2,4-triazol,
2,3-Dicyano-1,4-dithioanthrachinon,
2-Thio-1,3-dithio-(4,5-b)-chinoxalin,
1-(Butylcarbomoyl)-2-benzimidazol-carbaminsäuremethylester,
55 2-Methoxycarboxylamino-benzimidazol
2-(Furyl-(2)-benzimidazol

- 2-(Thiazolyl-(4)-benzimidazol
N-(1,1,2,2-Tetrachlorethylthio)-tetrahydrophthalimid
N-Trichlormethylthio-tetrahydrophthalimid
N-Trichlormethylthio-phthalimid
- 5 N-Dichlorfluormethylthio-N',N'-dimethyl-N-phenyl-schwefelsäurediamid
5-Ethoxy-3-trichlormethyl-1,2,4-thiadiazol
2-Rhodanmethylthiobenzthiazol
1,4-Dichlor-2,5-dimethoxybenzol
4-(2-Chlorphenylhydrazono)-3-methyl-5-isoxazonol,
- 10 Pyridin-2-thio-1-oxid,
8-Hydroxychinolin bzw. dessen Kupfersalz,
2,3-Dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin-4,4-dioxid,
2,3-Dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin,
2-Methyl-5,6-dihydro-4-H-pyran-3-carbonsäure-anilid
- 15 2-Methyl-furan-3-carbonsäureanilid
2,5-Dimethyl-furan-3-carbonsäureanilid
2,4,5-Trimethyl-furan-3-carbonsäureanilid
2,5-Dimethyl-furan-3-carbonsäurecyclohexylamid
N-Cyclohexyl-N-methoxy-2,5-dimethyl-furan-3-carbonsäureamid
- 20 2-Methyl-benzoesäure-anilid
2-Jod-benzoesäure-anilid
N-Formyl-N-morpholin-2,2,2-trichlorethylacetal
Piperazin-1,4-diylbis-(1-(2,2,2-trichlor-ethyl)-formamid
1-(3,4-Dichloranilino)-1-formylamino-2,2,2-trichlorethan
- 25 2,6-Dimethyl-N-tridecyl-morpholin bzw. dessen Salze
2,6-Dimethyl-N-cyclododecyl-morpholin bzw. dessen Salze
N-[3-(p-tert.-Butylphenyl)-2-methylpropyl]-cis-2,6-dimethylmorpholin
N-[3-(p-tert.-Butylphenyl)-2-methylpropyl]-piperidin
1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-ethyl-1,3-dioxolan-2-yl-ethyl]-1H-1,2,4-triazol
- 30 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-n-propyl-1,3-dioxolan-2-yl-ethyl]-1H-1,2,4-triazol
N-(n-Propyl)-N-(2,4,6-trichlorphenoxyethyl)-N'-imidazol-yl-hamstoff
1-(4-Chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-butanon
1-(4-Chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-butanol
1-(4-Phenylphenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-butanol
- 35 α -(2-Chlorphenyl)- α -(4-chlorphenyl)-5-pyrimidin-methanol
5-Butyl-2-dimethylamino-4-hydroxy-6-methyl-pyrimidin
Bis-(p-Chlorphenyl)-pyridinmethanol,
1,2-Bis-(3-ethoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol,
1,2-Bis-(3-methoxycarbonyl)-2-thioureido)-benzol
- 40 sowie verschiedene Fungizide, wie
Dodecylguanidinacetat,
3-(3-(3,5-Dimethyl-2-oxycyclohexyl)-2-hydroxyethyl)-glutarimid,
Hexachlorbenzol,
DL-Methyl-N-(2,6-dimethyl-phenyl)-N-furoyl(2)-alaninat,
- 45 DL-N-(2,6-Dimethyl-phenyl)-N-2'-methoxyacetyl)-alanin-methylester,
N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-chloracetyl-D,L-2-aminobutyrolacton,
DL-N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-(phenylacetyl)-alaninmethylester
5-Methyl-5-vinyl-3-(3,5-dichlorphenyl)-2,4-dioxo-1,3-oxazolidin
3-(3,5-Dichlorphenyl(5-methyl-5-methoxymethyl-1,3-oxazolidin-2,4-dion
- 50 3-(3,5-Dichlorphenyl)-1-isopropylcarbamoylethylhydantoin
N-(3,5-Dichlorphenyl)-1,2-dimethylcyclopropan-1,2-dicarbonsäureamid
2-Cyano-N-(ethylaminocarbonyl)-2-methoximino)-acetamid
1-(2-(2,4-Dichlorphenyl)-pentyl)-1H-1,2,4-triazol
2,4'-Difluor- α -(1H-1,2,4-triazolyl-1-methyl)-benzhydrialkohol
- 55 N-(3-Chlor-2,6-dinitro-4-trifluormethylphenyl)-5-trifluormethyl-3-chlor-2-amino-pyridin
1-((bis-(4-Fluorphenyl)-methylsilyl)-methyl)-1H-1,2,4-triazol.

Für die folgenden Versuche wurden als Vergleichssubstanzen die bekannten Wirkstoffe N-Tridecyl-2,6-dimethylmorpholin (A), sein Acetat (B) und der 2-(4-[p-Chlorstyryl]-phenyl)-3-methoxy-acrylsäuremethylester (C) verwendet.

5

Anwendungsbeispiel 1

Wirksamkeit gegen Weizenmehltau

- 10 Blätter von in Töpfen gewachsenen Weizenkeimlingen der Sorte "Frühgold" wurden mit wäßriger Spritzbrühe, die 80 % Wirkstoff und 20 % Emulgiermittel in der Trockensubstanz enthielt, besprüht und 24 Stunden nach dem Antrocknen des Spritzbelages mit Oidien (Sporen) des Weizenmehltaus (*Erysiphe graminis* var. *tritici*) bestäubt. Die Versuchspflanzen wurden anschließend im Gewächshaus bei Temperaturen zwischen 20 und 22°C und 75 bis 80 % relativer Luftfeuchtigkeit aufgestellt. Nach 7 Tagen wurde das

- 15 Ausmaß der Mehltauentwicklung ermittelt.

Das Ergebnis des Versuches zeigt, daß die Wirkstoffe Nr. 42, 49, 83, 100 und 124 bei der Anwendung als 0,025 und 0,006 %ige (Gew.%) Spritzbrühe eine bessere fungizide Wirkung (90 %) zeigen als die bekannten Wirkstoffe A, B und C (70 %).

20

Anwendungsbeispiel 2

Wirksamkeit gegen *Plasmopara viticola*

- 25 Blätter von Topfreben der Sorte "Müller-Thurgau" wurden mit wäßriger Spritzbrühe, die 80 % Wirkstoff und 20 % Emulgiermittel in der Trockensubstanz enthielten, besprüht. Um die Wirkungskdauer der Wirkstoffe beurteilen zu können, wurden die Pflanzen nach dem Antrocknen des Spritzbelages 8 Tage im Gewächshaus aufgestellt. Erst dann wurden die Blätter mit einer Zoosporenaufschwemmung von *Plasmopara viticola* (*Rebenperonospora*) infiziert. Danach wurden die Reben zunächst für 48 Stunden in einer
- 30 wasserdampfgesättigten Kammer bei 24°C und anschließend für 5 Tage in einem Gewächshaus mit Temperaturen zwischen 20 und 30°C aufgestellt. Nach dieser Zeit wurden die Pflanzen zur Beschleunigung des Sporangienträgerausbruches abermals für 16 Stunden in der feuchten Kammer aufgestellt. Dann erfolgte die Beurteilung des Ausmaßes des Pilzausbruches auf den Blattunterseiten.

- 35 Das Ergebnis des Versuches zeigt, daß die Wirkstoffe Nr. 42, 49, 83, 89, 100 und 124 bei der Anwendung als 0,05 %ige Spritzbrühe eine gute fungizide Wirkung (90 %) haben.

Anwendungsbeispiel 3

- 40 Wirksamkeit gegen *Septoria nodorum*

- Blätter von in Töpfen gewachsenen Weizenkeimlingen der Sorte "Jubilar" wurden mit wäßriger Spritzbrühe, die 80 % Wirkstoff und 20 % Emulgiermittel in der Trockensubstanz enthielten, bis zur Tropfnässe besprüht. Am folgenden Tag wurden die angetrockneten Pflanzen mit einer wäßrigen Sporensuspension von *Septoria nodorum* infiziert und dann für 7 Tage bei 17-19°C und 95 %iger relativer
- 45 Luftfeuchtigkeit weiter kultiviert. Das Ausmaß des Pilzbefalles wurde dann visuell ermittelt.

Das Ergebnis des Versuches zeigt, daß die Wirkstoffe Nr. 49, 83 und 124 bei der Anwendung als 0,05 %ige Spritzbrühe eine gute fungizide Wirkung (90 %) haben.

50

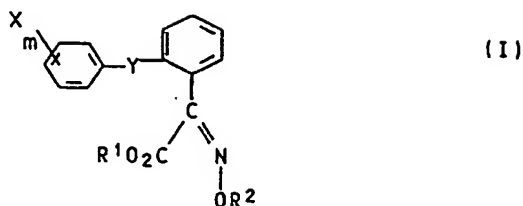
55

Ansprüche

1. Oximether der Formel I

5

10



in der

15 R¹ und R² gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 5 C-Atomen bedeuten,
 X (m = 1 bis 5) gleiche oder verschiedene Substituenten Halogen, Cyano, Trifluormethyl, Nitro, C₁-C₄-
 Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, gegebenenfalls substituiertes Phenoxy, gegebe-
 nenfalls substituiertes Benzyloxy oder Wasserstoff bedeutet und
 Y Methyleneoxy, Oxymethylen, Ethylen, Ethenylen, Ethinylen oder Sauerstoff bedeutet.

20 2. Oximether der Formel I gemäß Anspruch 1, in der

X Wasserstoff, 2-Fluor-, 3-Fluor-, 4-Fluor-, 2-Chlor-, 6-Fluor-, 2-Chlor-, 3-Chlor-, 4-Chlor-, 2-Brom-, 3-Brom-, 4-
 Brom-, 2,4-Dichlor-, 2,6-Dichlor-, 3,5-Dichlor-, 2,4,6-Trichlor-, 2-Chlor-4-methyl-, 2-Methyl-4-chlor-, 2-Methyl-,
 3-Methyl-, 4-Methyl-, 4-Ethyl-, 4-Isopropyl-, 4-tert.-Butyl-, 2,4-Dimethyl-, 2,6-Dimethyl-, 2,4,6-Trimethyl-, 2-
 Methoxy-4-methyl-, 4-Methoxy-2-methyl-, 2-Methoxy-, 3-Methoxy-, 4-Methoxy-, 4-Ethoxy-, 4-Isopropoxy-, 2-
 25 Trifluormethyl-, 3-Trifluormethyl-, 4-Trifluormethyl-, 2-Cyano-, 4-Cyano-, 3-Nitro-, 4-Nitro-, 4-Phenyl-, 4-
 Benzyloxy-, 4-Phenoxy, Halogenphenoxy, 4-(2-Chlor)-phenoxy-, 4-(2,4-Dichlor)-phenoxy-, C₁-C₄-Alkylphe-
 noxy, 4-(2-Methyl)-phenoxy-, 3-Benzyloxy-, Halogen-benzyloxy-, 3-(2-Chlor)-benzyloxy-, 3-(2,4-Dichlor)-
 benzyloxy-, 3-(2-Fluor)-benzyloxy-, 3-(4-Brom)-benzyloxy-, C₁-C₄-Alkylbenzyloxy-, 3-(2-Methyl)-benzyloxy-,
 3-Phenoxy-, 3-(2-Chlor)-phenoxy-, 3-(2,4-Dichlor)-phenoxy-, 3-(2-Fluor)-phenoxy-, 3-(4-Brom)-phenoxy-, 3-(2-
 30 Methyl)-phenoxy-.

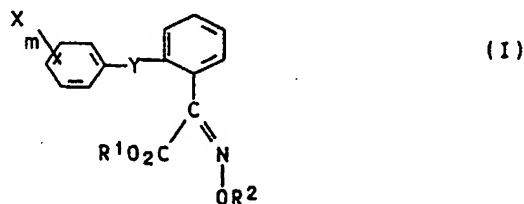
R¹ Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Isopropyl,

R² Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek.-Butyl, Isobutyl, tert.-Butyl, n-Pentyl oder
 Neopentyl und Y eine -CH₂O-, -OCH₂-, -CH₂CH₂-, CH=CH-, C≡C-Gruppe oder O bedeutet.

3. Fungizide Mittel, enthaltend einen Oximether der Formel I

35

40

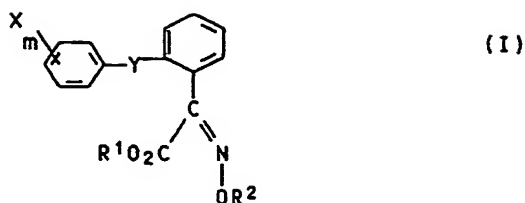


45 in der

R¹ und R² gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 5 C-Atomen bedeuten,
 X (m = 1 bis 5) gleiche oder verschiedene Substituenten Halogen, Cyano, Trifluormethyl, Nitro, C₁-C₄-Alkyl,
 C₁-C₄-Alkoxy, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, gegebenenfalls substituiertes Phenoxy, gegebenenfalls
 50 substituiertes Benzyloxy oder Wasserstoff bedeutet und
 Y Methyleneoxy, Oxymethylen, Ethylen, Ethenylen, Ethinylen oder Sauerstoff bedeutet,
 und inerte Trägerstoffe.

4. Verfahren zur Bekämpfung von Pilzen, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Oximether der
 Formel I

55



10 in der

R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 5 C-Atomen bedeuten,
 X ($m = 1$ bis 5) gleiche oder verschiedene Substituenten Halogen, Cyano, Trifluormethyl, Nitro, C₁-C₄-Alkyl,
 C₁-C₄-Alkoxy, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, gegebenenfalls substituiertes Phenoxy, gegebenenfalls
 substituiertes Benzyloxy oder Wasserstoff bedeutet und

15 Y Methylenoxy, Oxymethylen, Ethylen, Ethenylen, Ethinylen oder Sauerstoff bedeutet,

auf diese oder auf durch Pilzbefall bedrohte Flächen, Pflanzen, Materialien oder Saatgüter einwirken läßt.

5. Verfahren zur Herstellung eines fungiziden Mittels, dadurch gekennzeichnet, daß man eine oder
 mehrere Oximether der Formel I gemäß Anspruch 1 mit einem festen oder flüssigen Trägerstoff sowie
 gegebenenfalls mit einem oder mehreren oberflächenaktiven Mitteln mischt.

20 6. 2-Benzyloxyphenyl-glyoxylsäuremethylester-O-methyloxim.

7. 2-Phenyloxymethylenphenyl-glyoxylsäuremethylester-O-methyloxim.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 87 10 9502

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE | | | |
|---|---|---|---|
| Kategorie | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile | Betrifft Anspruch | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4) |
| A | DE-A-2 808 317 (CIBA-GEIGY) | 1 | C 07 C 131/00 A 01 N 37/50 |
| | --- | | |
| A | DE-A-2 265 234 (GLAXO) | 1 | |
| | --- | | |
| A | EP-A-0 067 792 (CIBA-GEIGY) | 1 | |
| | --- | | |
| A | EP-A-0 023 890 (CIBA-GEIGY) | 1 | |
| | ----- | | |
| | | | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4) |
| | | | C 07 C 131/00 A 01 N 37/50 |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt. | | | |
| Recherchenort BERLIN | | Abschlußdatum der Recherche 19-10-1987 | Prüfer KAPTEYN H G |
| KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument | | | |